
This paper not to be cited without
authorization of the authors

Bepaling van opgelost, partikulair en totaal kwik in de
waterkolom van het marien milieu, met aangepaste analytische
technieken.

W. Baeyens⁽¹⁾ - G. Decadt⁽²⁾ - I. Elskens⁽²⁾

(1) Beheerseenheid Model Noordzee en Schelde

(2) Laboratorium voor Analytische Scheikunde, V.U.B.

I. INLEIDING

Kwik is in het marien milieu een konstituent die tengevolge van zijn hoge toxiciteit, een speciale aandacht vereist. In de Internationale Commissies - in het bijzonder van de Oslo, Londen en Parijs Konventies - ter bescherming van het marien milieu en ter vermindering van de verontreiniging, werd beslist om in eerste instantie aan de problemen veroorzaakt door de kwik-verontreiniging, de grootste prioriteit te verlenen. De uiteindelijke doelstelling, namelijk het opstellen van lozings-normen, kan echter slechts gerealiseerd worden, indien de coherentie tussen de monitoringsresultaten van diverse oorsprong gevoelig wordt verbeterd. Dit impliceert dat de verschillende methodologieën van staalname, bewaring en analyse, met de grootste aandacht worden onderzocht en vergeleken. Het is immers weinig waarschijnlijk dat de achtereenvolgens uit te voeren keten van manipulaties, waar men gebruik maakt van toestellen en handelt volgens werkwijzen die meestal totaal verschillend zijn, hetzelfde eindresultaat zou opleveren.

Interkalibratieprogramma's maken het mogelijk de nauwkeurigheid van methodes en toestellen op een statistische manier te vergelijken op voorwaarde dat eerst en op een ondubbelzinnige wijze, de kwikkomponent(en) en het (de) kompartiment(en) van het ecosysteem die geanalyseerd moeten worden, werden gedefinieerd.

Vroegere onderzoeken (1, 2, 3) leiden tot de konklusie dat de concentraties van kwik in oplossing in het marien milieu, meestal zeer laag zijn en de gevoeligheidslimiet van het analysetoestel benaderen. De oorzaak van deze lage concentraties is een rechtstreeks gevolg van de reaktiekinetiek en de grote adsorptiecapaciteit van particulier gesuspenseerd materiaal met verscheidene kwikkomponenten (4, 5). In dit opzicht vereist de bepaling van opgelost kwik een aantal behandelingen - om bijvoorbeeld adsorptie op de wand van de recipiënt of verlies naar de atmosfeer te vermijden - vanaf het ogenblik der staalname tot de uiteindelijke analyse, opdat het bekomen resultaat nog representatief zou zijn voor de werkelijke in situ waarde.

Indien de bepaling van opgelost kwik vooral problemen stelt in verband met staalname-, filtratie- en bewaringsaspecten, dan wordt de rechtstreekse bepaling van het totaal gehalte aan kwik in de waterkolom bovendien nog bemoeilijkt door het feit dat de partikulaire kwikfractie sterk gebonden is aan, eventueel geïncorporeerd is in, de gesuspenseerde vaste stoffen. Afhankelijk van de gebruikte digestietechniek, zal men de totale hoeveelheid aanwezig kwik al dan niet vrijmaken, eventueel zelfs een gedeelte van de vluchtige componenten verliezen.

Voor de analyse van kwik in de sedimenten of gecentrifugeerd gesuspenseerd materiaal, speelt de toegepaste digestiemethode eveneens een zeer belangrijke rol. Voor de ontsluiting van het metaal beschikt men niet alleen over een gamma van zuurconcentraties gaande van ammoniumacetaat, over verdund zuur tot finaal een mengsel van gekoncentreerd waterstoffluoride,

salpeterzuur en perchloorzuur (6), maar ook de keuze van de oxydator, de temperatuur en de digestietijd zullen het uiteindelijk resultaat beïnvloeden.

In deze studie wordt beschreven op welke manier de bekomen resultaten van totaal en partikulair kwik in de waterkolom, afhangen van de toegepaste analyse procedure. Een verklaring van de spatiale kwikdistributies in de waterkolom van onze kustzone, voor enkele kruisvaarten van 1978, wordt gezocht. Tot slot werd er onderzocht of er tussen de geobserveerde waarden van kwik en sommige interagerende parameters zoals de turbiditeit, geen korrelaties konden worden afgeleid.

II. STAALNAMEPROBLEMATIEK

2.1. Totale kwikkoncentratiebepaling

Tijdens elk der opeenvolgende behandelingsfazen- staalname, bewaring en analyse- is het potentieel mogelijk om de kwikkoncentratie in het staal te perturberen. Dit systeem kan gevoelig verbeterd worden, door de bewaringsfaze uit te schakelen, en onmiddellijk na staalname de analyse aan boord van het schip uit te voeren. Aangezien dit aktueel om praktische redenen, zeer moeilijk te verwezenlijken is, wordt het op punt stellen van een degelijke bewaringstechniek één der voornaamste vereisten om de kwikkoncentratievariatie in de tijd zo klein mogelijk te houden. Factoren die de concentratie kunnen beïnvloeden zijn onder andere de adsorptie of desorptie op de wand van de recipiënt, het verlies naar de atmosfeer tengevolge van de vluchtigheid van verscheidene kwikverbindingen en de scheikundige transformaties naar kwikvormen die een grotere adsorptie - desorptie capaciteit of vluchtigheid vertonen. Meerdere bewaringstechnieken, al dan niet in combinatie, kunnen gebruikt worden, zoals : aanzuren, oxyderen, bewaren bij lage temperatuur (in koeler of diepvriezer), prekoncentreren, complexeren, ...

Voor de kruisvaarten van het nieuwe routineprogramma door de Beheerseenheid van het Model Noordzee en Schelde georganiseerd, kon de voor de Scheldekruisvaarten uiterst geschikte bewaringstechniek, namelijk het staal rechtstreeks in de BOD-analysefles (1), moeilijk toegepast worden, omdat enerzijds grotere hoeveelheden staal vereist waren wegens de zeer lage concentraties en de heterogeneïteit en anderzijds moest gerekend worden met langere bewaartijden. Verschillende alternatieven waren voorhanden, maar met het oog op een latere speciatie in het laboratorium zelf (bepalingen van opgelost, partikulair en totaal kwik in eenzelfde staal), werd vooreen invriesmethode bij -20° C geopteerd, analoog aan deze door G. Gillain (7) gebruikt voor andere zware metalen. De polyethyleen-recipiënt werd vooraf behandeld met verdund zuur en verscheidene malen gespoeld met gedeïoniseerd water. De resultaten van de

eerste kwikbetreffende kruisvaarten, lagen allen op de detectielimiet (tabellen I en II). Na een herhaalde behandeling van de recipiënt met een aangezuurde oplossing van $\text{pH} = 1$ of een éénmalige behandeling met een permanganaat - zuur oplossing, beide oplossingen zijn kwikvrij, bekwam men wel meetbare hoeveelheden, tengevolge van een desorptie van het metaal van de wand, wat er dus op wijst dat een bewaringsmethode, die volkomen efficiënt is voor bepaalde metalen, onvoldoende blijkt voor andere. Na de behandeling van de stalen op deze manier, vonden wij tijdens de eerste kruisvaarten $0.3 \mu\text{g Hg/l}$ als gemiddelde concentratie voor de punten die onder invloed van de Scheldepluim zijn gelegen (Fig. 1 ; punten 14, 15, 25 en 35). Dit is echter een veel te hoge waarde, daar de concentraties in de Scheldemonding zelf, waarschijnlijk toch de voornaamste input van zware metalen in onze kustwateren, schommelen tussen 0.4 en $0.1 \mu\text{g Hg/l}$ (1, 2, 3).

Na deze eerste kruisvaarten werd aldus besloten enerzijds de voorbehandeling van de polyethyleenflessen en anderzijds de bewaringstechniek te verbeteren. Enkele specifieke testen brachten aan het licht dat een voorbehandeling van de recipiënt gedurende 24 h met een oplossing van KMnO_4 (2%) in H_2SO_4 (50%) de polyethyleenfles volkomen kwikvrij maakt. Zoals hoger werd besproken kan een bewaringstechniek efficiënt zijn voor het ene element en totaal onvoldoende voor een ander ; bovendien bestaat er geen eensluidend oordeel over de efficiëntie van de meest gebruikte bewaringstechnieken voor kwik. Topping et al. (8) en Carr et al. (9) stellen dat het toevoegen van 20 ml/l van een oplossing KMnO_4 (2%) in H_2SO_4 (50%) ofwel het aanzuren tot $\text{pH} = 1$ met HNO_3 , het staal volledig stabiliseert, terwijl Feldman (10) deze werkwijze niet voldoende acht. Feldman (10) en Fitzgerald(11) kwamen tot de konklusie dat het bewaren in pyrex- of teflonflessen, in plaats van polyethyleen recipiënten, reeds een merkelijke verbetering geeft. Uiteindelijk opteerden wij voor een bewaring van het staal bij -20°C in een polyethyleenfles na aanzuring tot $\text{pH} = 1$, en terzelfdetijd een andere aanpak van het speciatieprobleem zoals in paragraaf 2.2 wordt beschreven. De kruisvaart van september 1978 werd evenwel gebruikt om de bewaringsefficiëntie van pyrex- en polyethyleenflessen te vergelijken. Daar de concentraties van kwik in de Noordzee vaak de detectielimiet benaderen, is het onmogelijk nu reeds een besluit te trekken. Bijkomende experimenten zullen daarvoor worden uitgevoerd.

2.2. Gesuspendeerd kwik

Voor de bepaling van de partikulaire kwikkoncentratie, wordt het staal rechtstreeks aan boord van het schip op $0.45 \mu\text{m}$ Milliporefilter afgefiltreerd. Het affiltreersysteem is schematisch door Fig. 2 voorgesteld. De filters werden gedurende 8 dagen ondergedompeld in een 0.01 M DTPA-oplossing ($\text{pH} = 6$), (11) om het gehalte aan zware metalen te minimaliseren, en nadien verscheidene malen gespoeld met dubbel gedeïoniseerd water. Onmiddellijk na filtratie worden de filters ingevroren bij -40°C en bewaard bij -20°C .

TABEL 1 - Kruisvaart december 1977

a) Werkoverzicht

Voorbehandeling om de polyethyleenflessen te reinigen	Voorzorgen om de stabiliteit van de oplossing te verzekeren	Behandeling van de polyethyleenflessen na staalname en vóór meting	Meetmethode
- Spoelen met gedeïoniseerd water.	- Invriezen op -40 °C.	- Stalen laten ontdooien. → meting.	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
		- 20 ml/l KMnO_4 (2 %) in H_2SO_4 (50 %) toevoegen. - 24 uur laten staan → meting	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

b) Resultaten

Identificatie	Rechtstreekse meting $\mu\text{g}/\text{l Hg}$	20 ml/l KMnO_4 in H_2SO_4 $\mu\text{g}/\text{l Hg}$
12.03.151277.1200	N.D.	0.43
42.03.151277.1400	N.D.	0.39
32.03.151277.1450	N.D.	0.08
13.03.121277.1055	N.D.	0.46
43.03.121277.1255	N.D.	0.40
33.03.121277.1350	N.D.	0.13
15.03.131377.1115	N.D.	0.29
45.03.131277.1345	N.D.	0.25
35.03.131277.1445	N.D.	0.85
11.03.141277.1045	N.D.	0.51
41.03.141277.1340	N.D.	0.27
31.03.141277.1445	N.D.	0.07

TABEL II - Kruisvaart februari 1978

a) Werkoverzicht

Voorbehandeling om de polyethyleenflessen te reinigen	Voorzorgen om de stabiliteit van de oplossing te verzekeren	Behandeling van de polyethyleenflessen na staalname en vóór meting	Meetmethode
- Spoelen met gedeïoniseerd water	- Invriezen op -40 °C	- Stalen laten ontdooien → <u>meting</u>	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
		- HNO_3 (1:2) toevoegen tot $\text{pH}_{\text{staal}} = 1$. - 24 uur laten staan → <u>meting</u> .	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
		- <u>Meting</u> desorptie van de wand van de polyethyleenfles.	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

b) Resultaten

Identificatie	Rechtstreekse meting $\mu\text{g}/\ell$ Hg	pH=1 Hg $\mu\text{g}/\ell$	Desorptie Hg $\mu\text{g}/\ell$
12.03.200278	0.05	0.30	0.16
11.03.200278	N.D.	0.14	0.01
13.03.200278	0.01	0.18	0.13
14.03.240278	0.40	0.56	0.01
15.03.240278	0.01	0.07	0.09
25.03.240278	0.03	0.10	0.01
32.03.210278	N.D.	0.28	N.D.
45.03.240278	N.D.	0.31	0.17
22.03.210278	N.D.	0.09	0.02
35.03.240278	N.D.	0.05	N.D.
21.03.210278	N.D.	0.05	N.D.

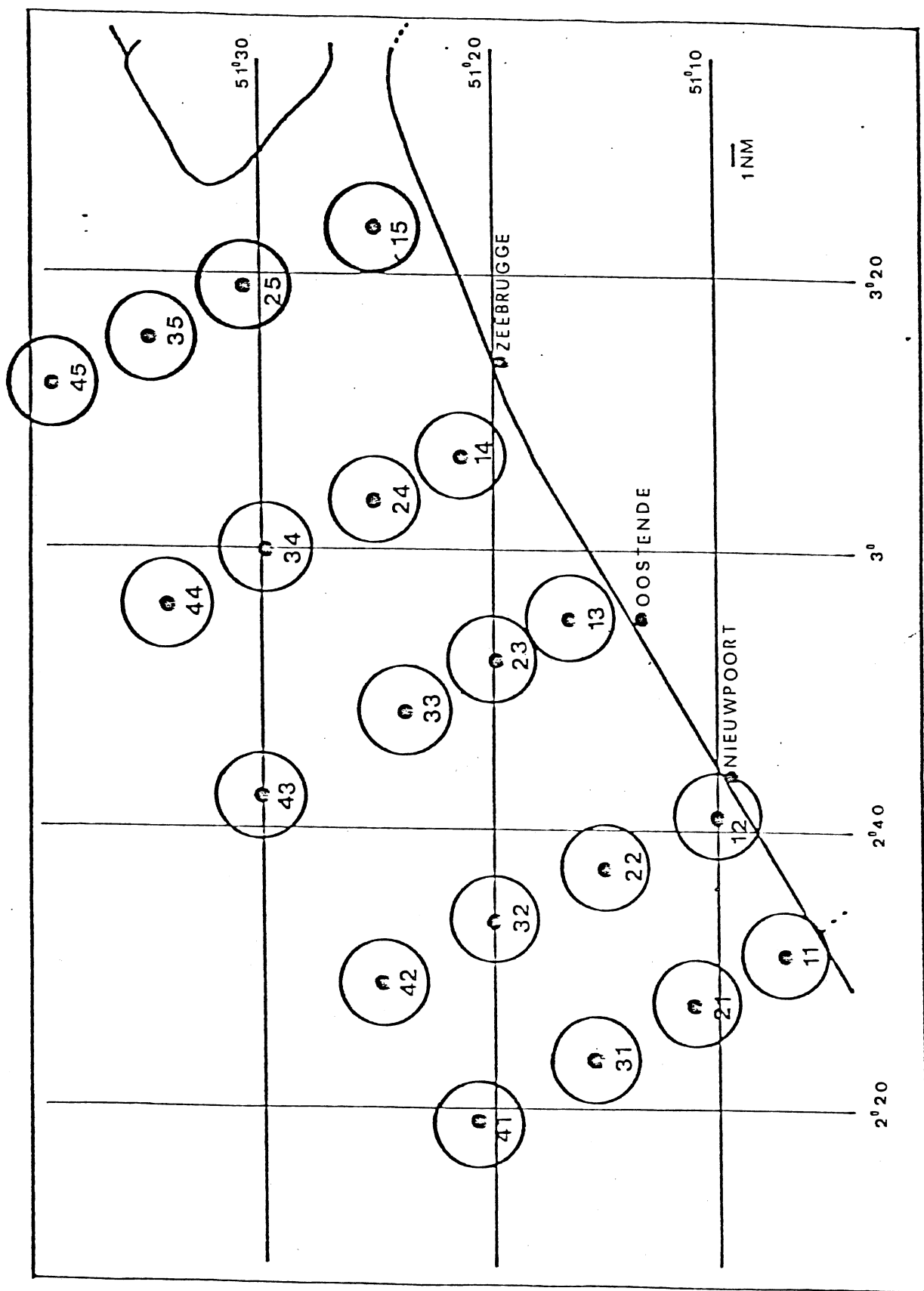


FIG 1

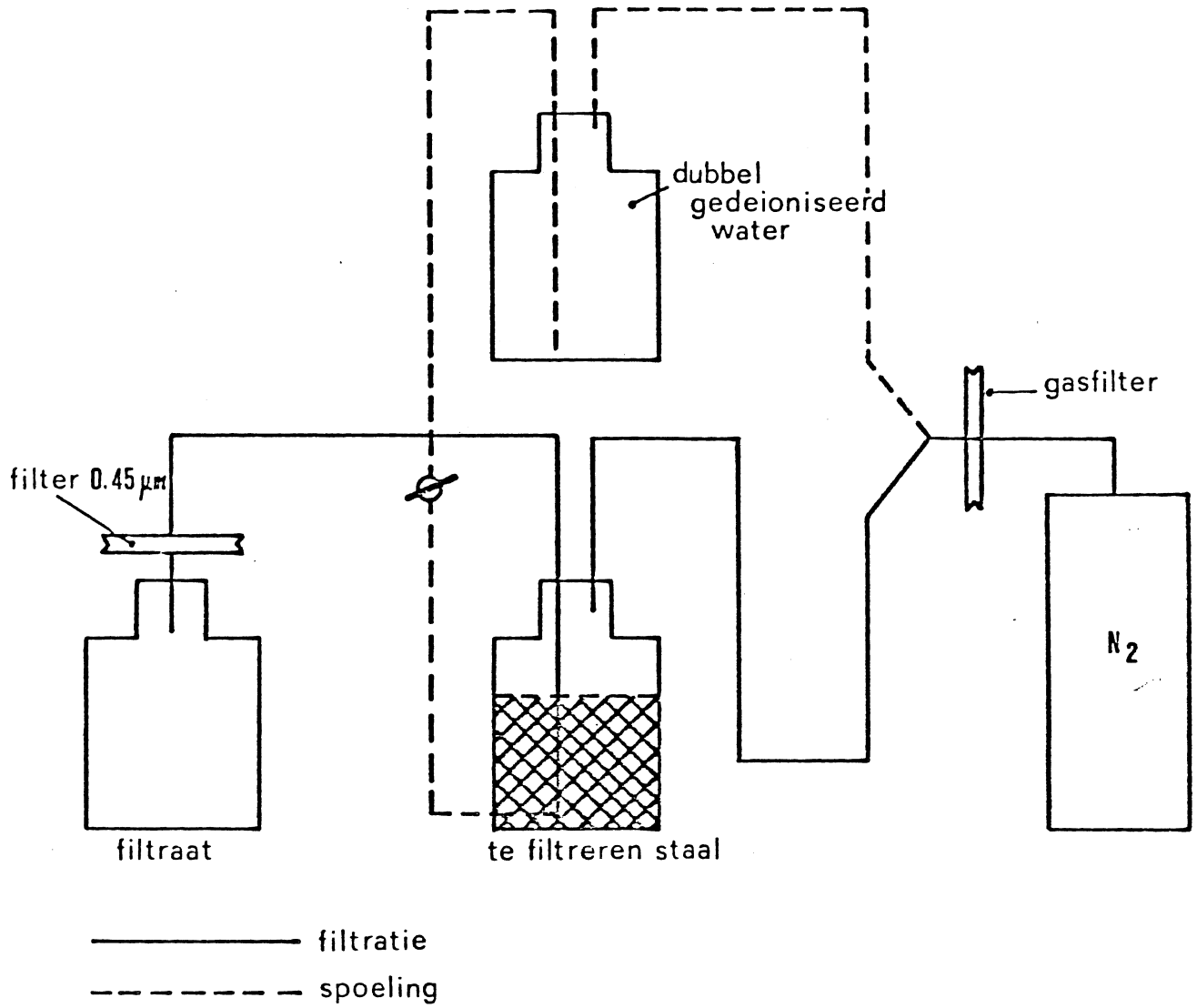


FIG 2

III. ANALYSEMETHODEN

3.1. Totaal kwikgehalte

De methode is gebaseerd op de volledige conversie van alle aanwezige kwikcomponenten tot Hg(II), vervolgens reductie van deze vorm tot Hg(0) en spectrofotometrische bepaling na aeratie van de oplossing. Een voornaam gedeelte van de kwikcomponenten is geassocieerd met het particulier materiaal, bevindt zich onder de vorm van metallisch of organisch kwik, of is gekomplexeerd met bepaalde organische konstituenten. Het is dus belangrijk een geschikte digestiemethode uit te kiezen voor de volledige oxydatie tot Hg(II).

a. KMnO_4 / HMO_3 / H_2SO_4 - methode

Aan 150 ml staal voegt men achtereenvolgens 5 ml HNO_3 (1:2), 5 ml H_2SO_4 (1:1) en 5 ml KMnO_4 (5%) toe. De uitgevoerde digestie duurt 16 h bij 60° C.

De overmaat KMnO_4 wordt gereduceerd met 1 ml hydroxylamine (5%). Het volume in de BOD-fles wordt op 180 ml gebracht. Na toevoeging van 1 ml NaBH_4 (1%) wordt de meting met een MAS-50 uitgevoerd.

Blanco : 150 ml dubbel gedeïoniseerd water waaraan dezelfde hoeveelheden reagentia zijn toegevoegd.

b. H_2O_2 / H_2SO_4 - methode

Aan 100 ml staal voegt men 5 ml gekoncentreerd H_2SO_4 en 3 ml H_2O_2 (30%) toe. Onder reflux verwarmt men het staal tot 80° C, gedurende 24 h. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt het staal kwantitatief in een BOD-fles overgebracht. Men voegt KMnO_4 toe tot een lichtroze kleur optreedt. Deze lichte overmaat wordt gereduceerd met hydroxylamine (5%).

Het volume in de BOD-fles wordt op 180 ml gebracht na toevoeging van 1 ml NaBH_4 (1%) wordt de meting met de MAS-50 uitgevoerd.

Blanco : 100 ml staal dubbel gedeïoniseerd water waaraan dezelfde reagentia zijn toegevoegd.

3.2. Particulair kwik

Men voegt aan de filter achtereenvolgens 5 ml gekoncentreerd H_2SO_4 en 15 ml KMnO_4 (5%) toe. Het staal wordt tot 60° C verwarmd gedurende 24 h. De overmaat kaliumpermanganaat wordt gereduceerd met hydroxylamine (5%). Het volume in de BOD-fles wordt op 180 ml gebracht. Na toevoeging van 1 ml natriumboorhydride wordt de meting uitgevoerd met de MAS-50.

Blanco : dezelfde hoeveelheden reagentia worden aan een blanco-filter toegevoegd.

IV. RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van de eerste kwikbetreffende kruisvaarten werden reeds besproken in paragraaf 2.1, handelend over de bewaringstechniek, zodat alleen metingen uitgevoerd met de verbeterde analyse procedure worden weerhouden. De totale en partikulair kwikkoncentraties bepaald in onze kustzone tijdens enkele representatieve kruisvaarten (september, oktober en november 1978) zijn weergegeven in de tabellen III, IV en V, terwijl de ruimtelijke distributie grafisch wordt voorgesteld door de figuren 3 tot 6. Alhoewel een ondubbelzinnige bepaling van de isokoncentratiecurven onmogelijk is gezien het te beperkt aantal punten in de zones waar men relatief belangrijke concentratiegradiënten onderscheidt, onderkent men toch volgende algemene kenmerken, zowel voor het totaal als het partikulair kwikgehalte : enerzijds een zone met relatief hoge concentraties, die zich vooral situeert in de Scheldepluim en anderzijds een progressieve overgang naar een open-zee zone, waar de concentraties vergelijkbaar worden met deze van oceaankwater, namelijk $0.03 \mu\text{g Hg/l}$, hoe verder men zich van de Scheldemonding verwijderd.

Vermits uit vroegere studies (1, 4, 5) blijkt dat er een sterke interactie bestaat tussen verscheidene kwikcomponenten en het gesuspendeerde materiaal, werd getracht op een grafische wijze - wanneer een grotere hoeveelheid gegevens beschikbaar zal zijn, kunnen ook andere statistische methodes gebruikt worden - uitgaande van de bepalingen van de turbiditeit en het kwikgehalte (totaal en partikulair), een relatie tussen beiden af te leiden.

De beide kurven, totaal en partikulair kwikgehalte versus turbiditeit, zijn voorgesteld in Fig. 7. Een eerste belangrijk feit dat uit deze figuur duidelijk naar voren treedt, is het verschil in nauwkeurigheid van de analytische procedures voor de bepaling van partikulair en totaal kwik. Voor de metingen van partikulair kwik bij hoge turbiditeit, alhoewel eerder beperkt in aantal toch significant, bekomen we concentraties die een konstante faktor groter zijn dan de totale kwikkoncentratie bij dezelfde turbiditeit, beide kwikkoncentraties uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$. Meerdere aspecten moeten bij de vergelijking van beide analyseprocedures bekeken en onderzocht worden :

- in het algemeen zijn de concentraties van totaal en partikulair kwik praktisch gelijk, daar de opgeloste kwikkoncentraties meestal op de detectielimiet zijn gelegen. Een aangepaste methode (extractie en preconcentratie op een uitwisselingskolom) voor de bepaling van opgelost kwik wordt aktueel uitgetest om een exactere waarde van deze concentraties te bekomen.
- het konstant verschil tussen beide kwikkoncentraties kan te wijten zijn aan een onvolledige ontsluiting van het partikulair kwik tijdens de bepaling van het totaal kwikgehalte, terwijl bij de rechtstreekse bepaling van het

TABEL III - Kruisvaart september 1978

a) Werkoverzicht

	Voorbehandeling om de flessen te reinigen	Voorzorgen om de stabiliteit van de oplossing te verzekeren	Behandeling van de flessen na staal- name en vóór meting	Meetmethode
P O L Y E T H Y L E E N	- Vullen met een zeepoplossing (extran, 50 °C)	- 20 ml/l HNO_3 (1:2) toe- voegen ($\text{pH}_{\text{staal}}=12$) - invriezen op -40 °C	- stalen laten ontdooien - <u>meting</u>	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
	- Spoelen met gede- ioniseerd water - Vullen met een oplossing van 20 ml/l KMnO_4 (2%) in H_2SO_4 (50%) - 24 uur laten staan - Spoelen met gede- ioniseerd water			- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
P Y R E X	- Iden als poly- ethyleenflessen	- 20 ml/l HNO_3 (1:2) toe- voegen ($\text{pH}_{\text{staal}}=12$)	- <u>meting</u>	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

b) Resultaten

Identificatie	polyethyleen- flessen		pyrex- flessen	Turbiditeit mg/l
	KMnO_4 - methode µg/l	H_2O_2 - methode µg/l	KMnO_4 - methode µg/l	
41.03.180978.1141	0.03	----	0.01	21.6
51.03.180978.1245	0.01	N.D.	0.03	7.9
21.03.180978.1340	0.02	N.D.	0.01	6.1
11.03.180978.1430	N.D.	----	N.D.	14.2
12.03.180978.1535	0.01	N.D.	0.02	16.7
22.03.180978.1640	N.D.	0.01	0.03	14
13.03.190978.0845	0.01	0.02	0.02	23.8
23.03.190978.0940	0.10	0.06	0.02	10
33.03.190978.1035	0.07	0.04	N.D.	18
43.03.190978.1200	N.D.	N.D.	N.D.	15.2
42.03.190978.1320	0.05	0.02	N.D.	18
32.03.190978.1425	0.03	N.D.	N.D.	19.8
24.03.200978.1010	0.06	----	0.05	73
34.03.200978.1055	0.02	----	N.D.	21.6
44.03.200978.1150	0.04	----	N.D.	21.2
45.03.200978.1350	0.03	0.02	N.D.	12.6
35.03.200978.1430	0.06	0.04	N.D.	47.6
25.03.200978.1515	0.09	0.06	0.08	127.4
15.03.200978.1620	0.14	0.12	0.14	165
14.03.200978.1805	0.10	0.08	0.15	124.2

TABEL IV - Kruisvaart oktober 1978

a) Werkoverzicht

Voorbehandeling om de polyethyleenflessen te reinigen	Voorzorgen om de stabiliteit van de oplossing te verzekeren	Behandeling van de polyethyleenflessen na staalname en vóór meting	Meetmethode
<ul style="list-style-type: none"> - Vullen met een zeep-oplossing (extran op 50 °C) - Spoelen met gedeïoniseerd water (4x) - Vullen met een oplossing van 20 ml/l KMnO_4 in H_2SO_4; 24 uur laten staan; spoelen met gedeïoniseerd water. 	<ul style="list-style-type: none"> - 20 ml/l HNO_3 (1:2) toevoegen ($\text{pH}_{\text{staal}} = 1 \text{ à } 2$) - invriezen op - 40 °C. 	<ul style="list-style-type: none"> - Stalen laten ontdooien. → meting 	- $\text{KJnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

b) Resultaten

Identificatie	Hg. $\mu\text{g/l}$	Turbiditeit mg/l
11.03.161078.1120	0.02	40.2
31.03.161078.1320	0.03	22.2
32.03.161078.1600	0.02	14.4
15.03.191078.1140	0.04	45
35.03.191078.1330	0.01	29
41.03.161078.1415	N.D.	17.2
22.03.161078.1645	N.D.	32.2
12.03.161078.1030	0.02	33.4
42.03.161078.1515	N.D.	21.4
25.03.191078.1245	0.07	82
21.03.161078.1225	N.D.	18.4
45.03.191078.1405	0.01	23.6
13.03.201078.0940	0.03	----
43.03.201078.1215	0.02	12.6
24.03.191078.1610	0.02	51.4
34.03.191078.1530	0.02	21.4
23.03.201078.1015	0.02	41.4
14.03.191078.1035	0.12	168
33.03.201078.1035	0.01	----

TABEL V - Kruisvaart november 1978

a) Werkoverzicht

A. Hg totaal

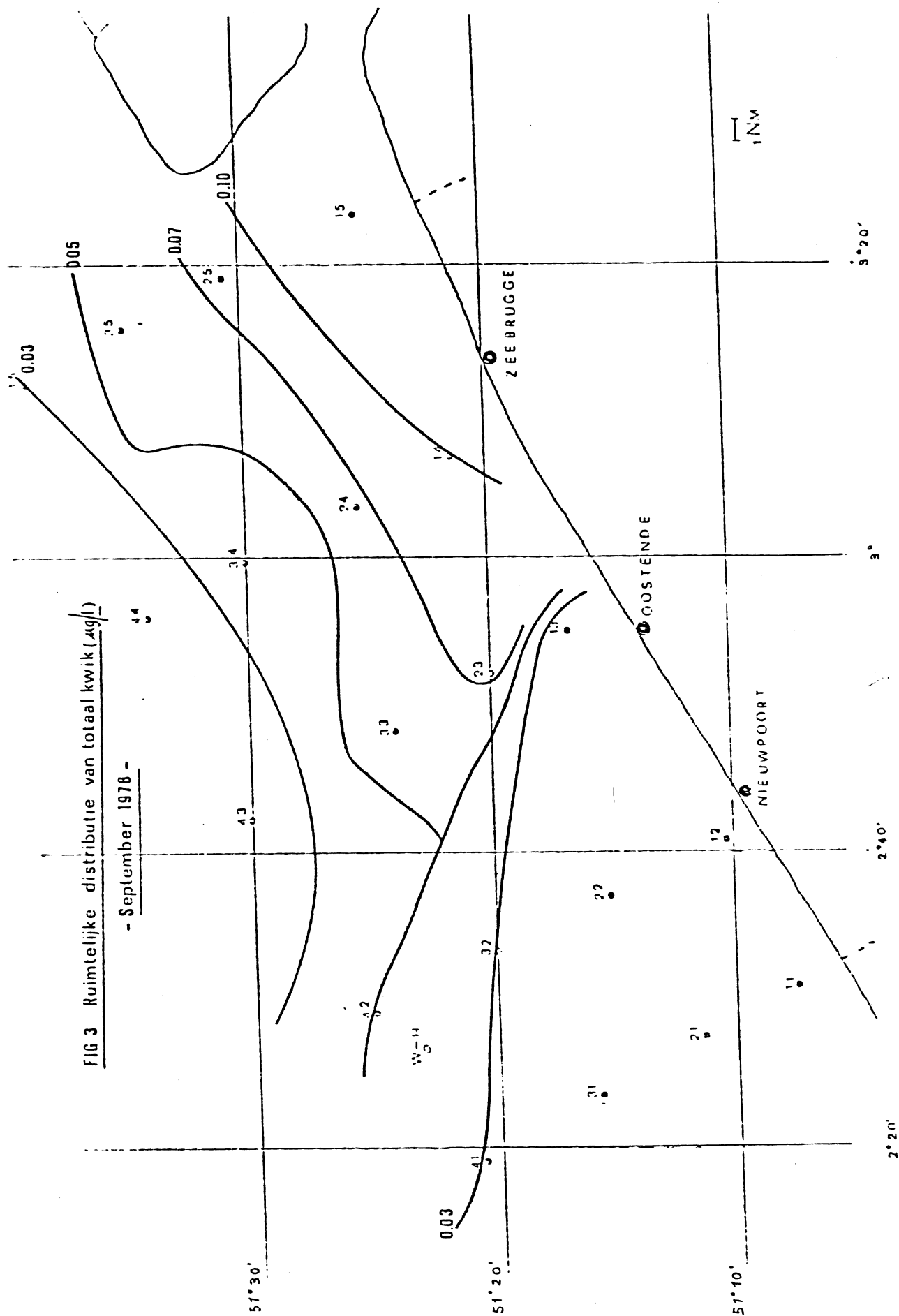
	Voorbehandeling om de flessen te reinigen	Voorzorgen om de stabiliteit van de oplossing te verzekeren	Behandeling van de flessen na staal- name en vóór meting	Meetmethode
P O L Y E T H Y L E E N	<ul style="list-style-type: none"> - Vullen met een zeepoplossing (extran, 50 °C) - Spoelen met gede-ioniseerd water - Vullen met een oplossing van 20 mL/l KMnO_4 (2%) in H_2SO_4 (50%) - 24 uur laten staan - Spoelen met gede-ioniseerd water 	<ul style="list-style-type: none"> - 20 mL/l HNO_3 (1:2) toevoegen ($\text{pH}_{\text{staal}}=1\pm 2$) - invriezen op -40 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - stalen laten ontdooien → <u>meting</u> 	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
P Y P E R X	<ul style="list-style-type: none"> - idem als polyethyleenflessen 	<ul style="list-style-type: none"> - 20 mL/l HNO_3 (1:2) toevoegen ($\text{pH}_{\text{staal}}=1\pm 2$) 	<ul style="list-style-type: none"> → <u>meting</u> 	- $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

B. Hg suspensie

Voorbehandeling om de filters te reinigen	Voorzorgen om de stabiliteit te verrekenen	Behandeling van de filters na staal- name en vóór meting	Meetmethode
<ul style="list-style-type: none"> - Wassen in een 0,01 M DTPA-oplossing - Spoelen met trigedistilleerd H_2O 	<ul style="list-style-type: none"> - Invriezen op -40°C 	<ul style="list-style-type: none"> - Op kamertemperatuur laten komen - Oplossen in 5 mL H_2SO_4 (gec.) + 30 mL H_2O + 15 mL KMnO_4 (5%) - Gedurende 16 uur laten digereeren op 60°C → meting op totaal of een aliquot 	- $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$

b) Resultaten

Identificatie	Hg totaal µg/ℓ	Hg suspensie µg/ℓ	Turbiditeit mg/ℓ
11.03.221178.1550	N.D.	0.03	10.8
21.03.221178.1410	0.01	0.04	8.2
31.03.221178.1300	0.02	0.05	8.8
41.03.221178.1140	N.D.	0.03	8.6
12.03.221178.1700	N.D.	0.02	12.6
13.03.241178.0905	0.04	0.10	24.6
23.03.241178.0940	0.03	0.08	20.4
33.03.241178.1040	0.02	0.05	----
43.03.241178.1145	N.D.	0.03	10.6
14.03.231178.1750	0.06	0.12	58.2
24.03.231178.1635	0.04	0.08	27.4
34.03.231178.1610	0.01	0.05	17.6
44.03.231178.1515	0.03	0.06	11
15.03.231178.1015	0.05	0.10	52.8
25.03.231178.1130	0.08	0.15	105.6
35.03.231178.1220	0.04	0.08	22.2
45.03.231178.1335	0.03	0.06	19



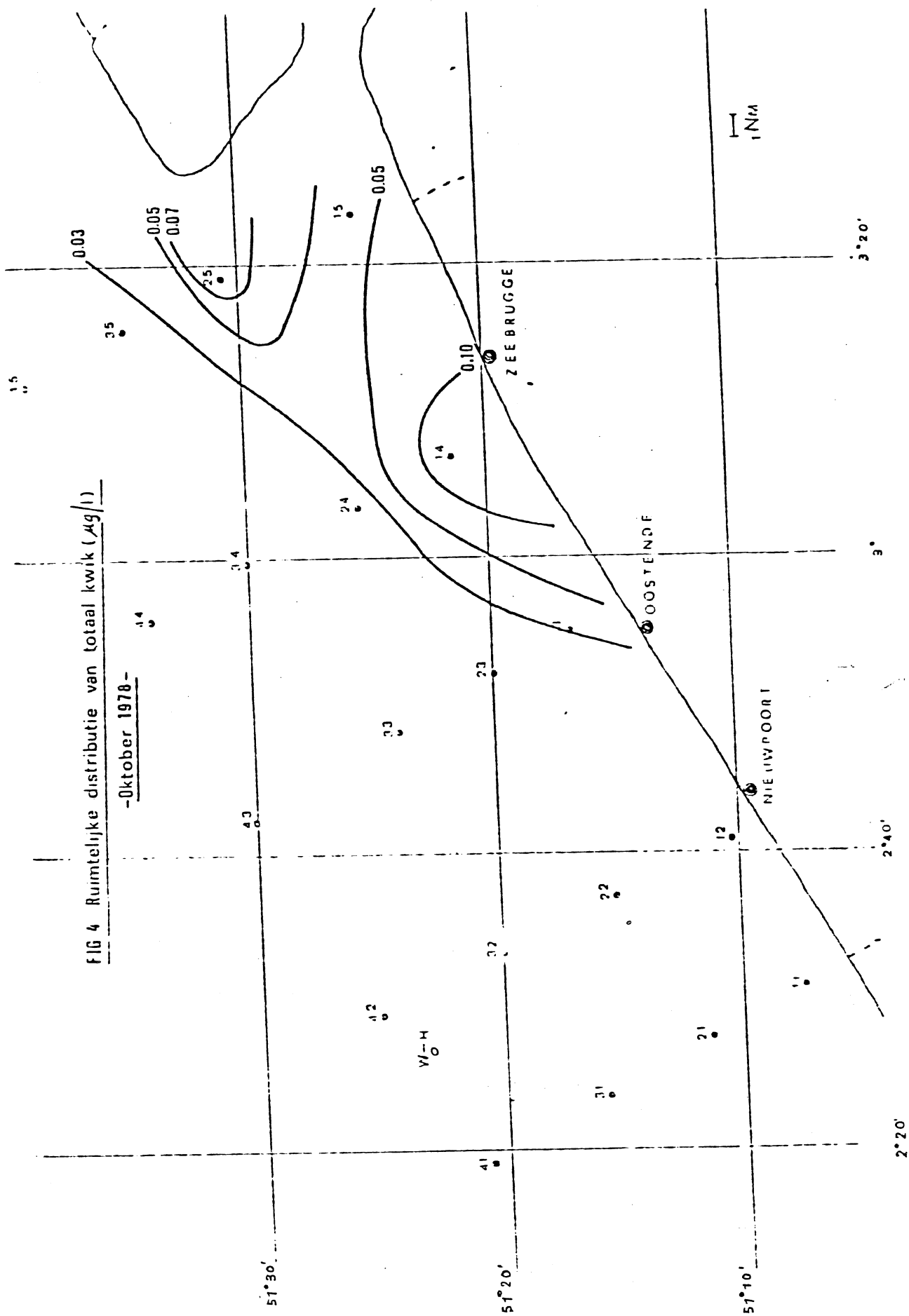
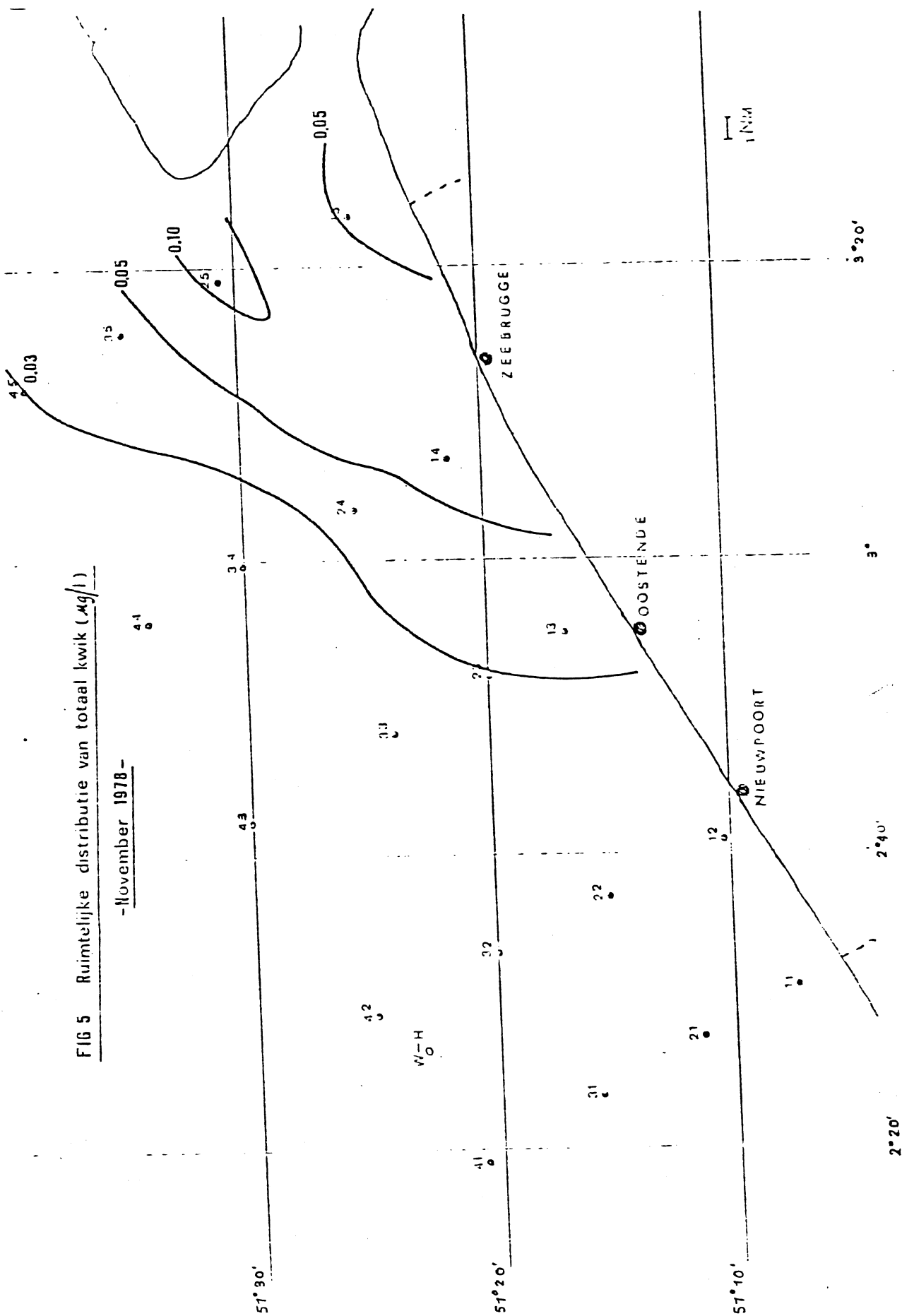


FIG 5 Ruimtelijke distributie van totaal kwik ($\mu\text{g/l}$)

-11 november 1978-



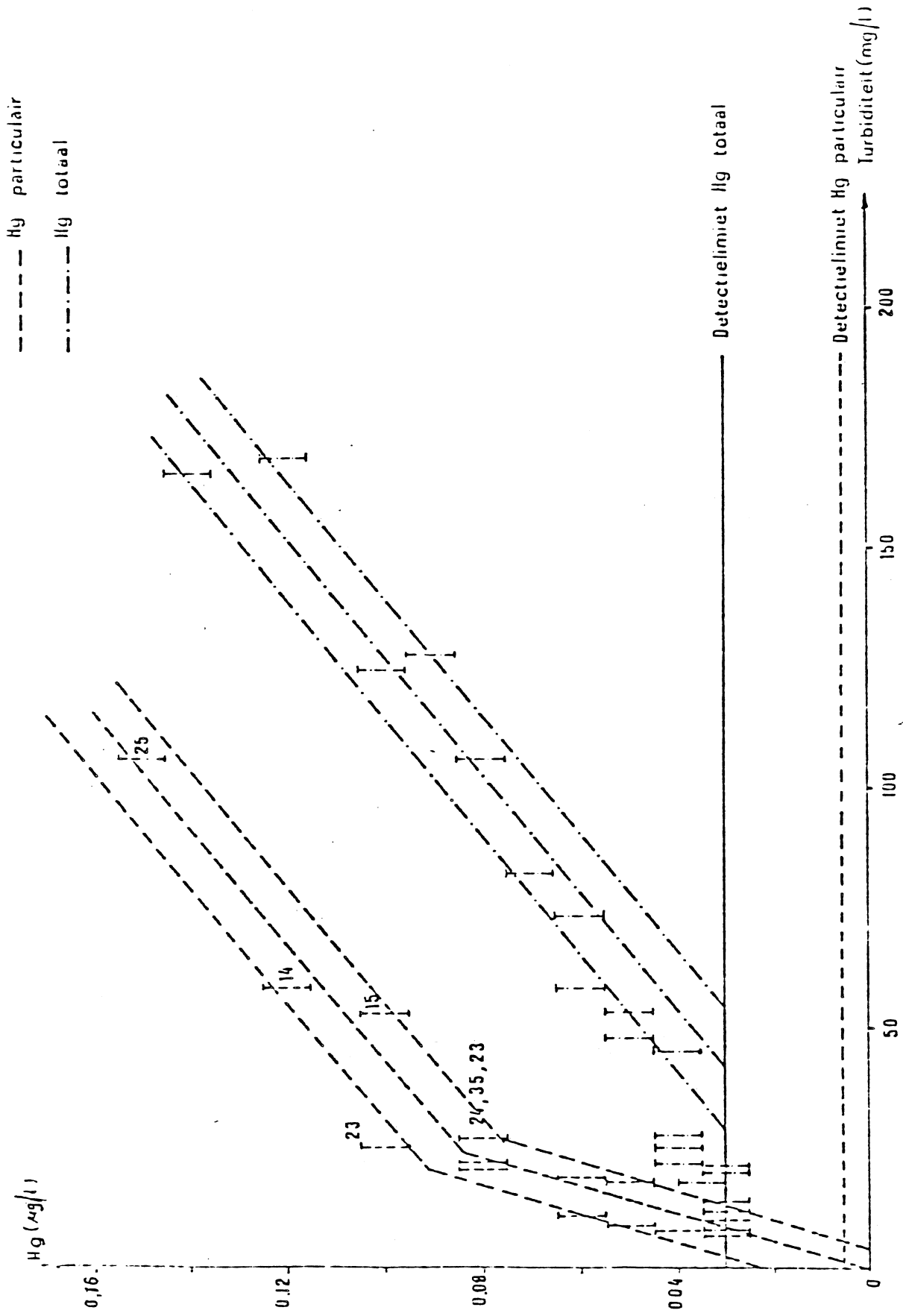


FIG 7

partikulaire kwik de ontsluiting wel volledig plaatsgrijpt doordat de aanval met zeer gekoncentreerd zuur gecombineerd met een sterke oxydator, hier veel scherper is. Testen werden uitgevoerd om na te gaan of één der methodes : KMnO_4 /zuur of H_2O_2 /zuur geen betere resultaten voor de bepaling van het totale kwikgehalte gaf. Tijdens de kruisvaart van september 1978 (Tabel III) werden beide vergeleken maar kon er geen systematisch verschil worden aangetoond.

- de aanzuring tot $\text{pH} = 1$, voor de bewaring van het staal voor de bepaling van totaal kwik, kan de concentratie ervan perturberen. Bij deze pH grijpt er een desorptie van partikulair kwik plaats, met vorming van HgCl_3 en/of $\text{Hg}(0)$. Terzelfdertijd wordt er CO_2 gevormd, waardoor een fraktie van het aanwezige kwik naar de atmosfeer kan diffunderen.
- de absolute hoeveelheden, die in het geval van de partikulaire kwikkoncentratiebepalingen worden gemeten, zijn ongeveer zes maal groter dan in het geval het totaal kwikgehalte wordt bepaald. De nauwkeurigheid van de partikulaire concentraties is dus veel groter.

De kurve (Fig. 7) die de relatie tussen de partikulaire kwikkoncentratie en de turbiditeit voorstelt vertoont twee diskrete gedeelten. Bij lage turbiditeit is er per gewichtseenheid gesuspendeerd materiaal, meer kwik geadsorbeerd dan bij hoge turbiditeit. Nu zijn de punten van lage turbiditeit, open-zee punten en wordt er in deze zone geen kwik geloosd. De oorsprong ervan moet dus gezocht worden in één of meer van de volgende veronderstellingen :

- het fijne materiaal aangevoerd door de Schelde, en het meeste kwik bevattend, sedimenteert relatief gezien weinig, terwijl het grovere materiaal, weinig kwik inhoudend, de open zee niet bereikt.
- er is een voortdurende hermobilisatie van opgelost kwik (door de afbraak van organisch materiaal, door de Eh - pH omstandigheden in de sedimenten, etc...) dat redelijk snel terug adsorbeert op kleinere hoeveelheden gesuspendeerd materiaal.
- de Schelde voert naast partikulair ook opgelost kwik aan. Indien nu het gesuspendeerde mariene materiaal een grotere adsorptiecapaciteit en/of een andere reaktiekinetiek dan het partikulair Scheldemateriaal heeft, kan het meer kwik per gewichtseenheid gesuspendeerd materiaal bevatten.

V. BESLUIT

In de analytische procedure werden vooral de bewaring en analyse grondig bestudeerd en verbeterd ; maar ook de staalnametechniek zal in de toekomst onderzocht worden. Nochtans blijven er problemen bestaan voor de rechtstreekse bepaling van het totaal kwikgehalte. Daarom zullen de opgeloste kwikkoncentraties, na een extractie of prekoncentratie techniek, eveneens gemeten worden. De partikulaire kwikkoncentraties bekomen na affiltratie en na centrifugatie zullen onderling

vergeleken worden. Tot slot zullen een aantal bijkomende studies ondernomen worden om het hoger gehalte aan kwik per gewichtseenheid vast materiaal in de open-zee zone te verklaren. De adsorptiekinetiek tussen kwik en het partikulair materiaal in de Scheldemonding en in de open-zee zone zal daarvoor opgesteld worden. Parallel hiermee kunnen sedimenttransport-studies ons waardevolle inlichtingen aangaande het lot van het door de Schelde aangevoerde partikulaire materiaal, bezorgen.

REFERENTIES

1. W. Baeyens, G. Decadt and I. Elskens (1978), Distribution and behaviour of mercury in the North Sea and Scheldt Estuary, ICES, CM 1978/E:47.
2. R. Wollast (1977), Action de Recherches Concertées en Oceanographie, Rapport d'Activité, annexe 10.
3. Rijkswaterstaat, Directie Noordzee (1977), Information about the results of mercury monitoring in the Netherlands, TWG (77) 42-E, IPARCOM, Technical Working Group, Stockholm 20-21 September 1977.
4. W. Baeyens (1977), Bijdrage tot de studie van de transport-mechanismen van kwik in een estuarium. Ontwikkeling van een bidimensionaal getijafhankelijk dispersiemodel, Doctoraats-thesis VUB.
5. G. Decadt (1977), Studie van de adsorptiefenomenen van kwik met gesuspendeerd materiaal uit het Schelde-estuarium, Licentiaatsthesis, VUB.
6. Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, CNEXO (1978), Proposition pour un exercice international d'intercalibration, JMG III/9/2-F, GCSSC, Troisième Réunion, Bonn 23-25 octobre 1978.
7. G. Duyckaerts and G. Gillain (1977), Determination of Cu, Pb, Cd, Zn in Sea Water and Plankton by Anodic Stripping Voltammetry, Anal. Chem., pg 417-433.
8. G. Topping and J.M. Pirie (1972), Determination of inorganic mercury in natural waters, Anal. Chim. Acta 62, 200-203.
9. R.A. Carr and P.E. Wilkniss (1978), Mercury : short-term storage of natural waters. Envir. Sc. Techn., 7, 62-63.
10. C. Feldman (1974). Preservation of dilute mercury solutions. Anal. Chem., 46, 99-102.
11. Fitzgerald (1974), Cold trap preconcentration method for the determination of mercury in sea water and in other natural materials, Anal. Chem., 46, 13, 1882-1885.